

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-313032

(43)Date of publication of application : 09.11.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01B 31/02
C23C 16/26
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-127043

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 27.04.2000

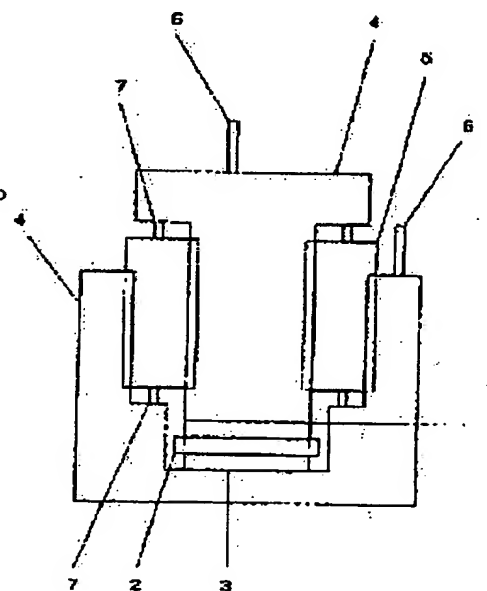
(72)Inventor : KATO AKIO
HAMADA TAKANORI

(54) NONAQUEOUS SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary cell with small capacity loss at charge and discharge, and a big capacity.

SOLUTION: For the nonaqueous secondary cell composed of an electrolyte dissolving the electrolyte in a cathode, an anode, and a nonaqueous solvent, a fine-powdered carbonaceous material with a carbonaceous film formed on a surface by CDV treatment applied to the fluidized fine powder of carbonaceous material with the temperature of 700-1300° C, is used as an anode material.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-313032

(P2001-313032A)

(43) 公開日 平成13年11月9日 (2001. 11. 9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-127043(P2000-127043)

(22) 出願日 平成12年4月27日 (2000. 4. 27)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 加藤 明男

香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株式会社坂出事業所内

(72) 発明者 濱田 隆徳

香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株式会社坂出事業所内

(74) 代理人 100078662

弁理士 津国 肇

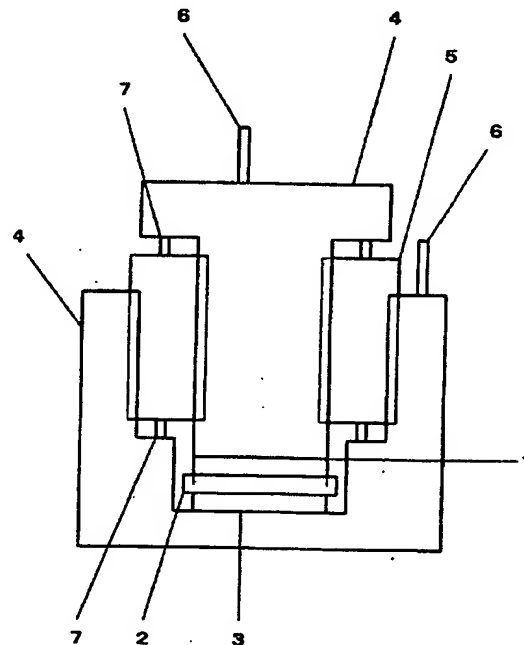
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電における容量ロスが小さく、かつ容量の大きい非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極および非水溶媒中に電解質を溶解させた電解液からなる非水系二次電池において、微粉状の炭素質材料を流動状態下に、700～1300℃の温度でCVD処理して表面に炭素質皮膜を形成させた、微粉状炭素質材料を負極材料として用いることを特徴とする非水系二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極および非水溶媒中に電解質を溶解させた電解液からなる非水系二次電池において、微粉状の炭素質材料を流動状態下に、700～1300℃の温度でCVD処理して表面に炭素質皮膜を形成させた、微粉状炭素質材料を負極材料として用いることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】 炭素質皮膜の形成量が、0.5～30重量%（炭素質皮膜付き微粉状炭素質材料基準）である請求項1の非水系二次電池。

【請求項3】 炭素質皮膜を形成させた微粉状炭素質材料の比表面積が0.1～5m²/gである請求項1の非水系二次電池。

【請求項4】 炭素質皮膜を形成させた微粉状炭素質材料の平均粒度が5～100μmである請求項1の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水系二次電池に関するものである。より詳しくは、非水系二次電池用負極材料として特に好適な、特定の粒子構造を持つ炭素質材料を使用した非水系二次電池、およびその炭素質材料の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器等の小型軽量化や高機能化の点から、繰り返し使用可能な二次電池の需要が高まってきている。この様な要求に合致する電池として、省電力化及び環境保全の立場から、鉛蓄電池やニッカド電池に替わるニッケル-水素系やリチウム系のクリーンな非水系電池、特に軽量化、高電圧の点からリチウムイオン二次電池が注目され、実用化されるに至っている。初期の電池では負極にリチウム金属を用いたが、充放電によってデンドライトを生成し、内部短絡を引き起こすという問題があった。その後、リチウム金属に代えて、リチウムイオンを吸収、放出することのできる材料の開発が行われ、コークス等や天然黒鉛等の炭素質あるいは黒鉛質の材料が主に使われる様になっている（特開平2-90863号、特開平1-221859号、特開昭63-121257号公報参照）。

【0003】炭素質材料及び黒鉛系材料の中でも、比較的低温で、例えば1500℃以下の温度で焼成された炭素質材料を用いたものは低コスト、高容量という点で有望視されている。

【0004】しかし、炭素質材料は、比較的安価で安全性が高く、また充放電容量も改善されて、炭素質材料及び黒鉛系材料の理論容量として提唱されている値（372mAh/g）を超えるものも得られる様になってきたものの、初充電容量とその後の充放電容量の差である、いわゆるロスが黒鉛系材料に比べて大きく、電池を作成した場合に炭素質材料の持つ充放電容量を充分に利用しえな

い、あるいは電池としての効率が劣るといった問題があった改良が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、種々検討を行った結果、炭素質材料微粉の持つ大きな比表面積が充放電のロスを増大させていること、さらに炭素質材料微粉の表面に炭素、樹脂、金属等を被覆すれば炭素質材料微粉の比表面積が大幅に低下すること、なかんづく微粉状の炭素質材料を流動状態下にCVD処理して表面に炭素質皮膜を形成させれば、他の方法では困難な微粉同士の固着を防ぎつつ低比表面積化が果たせ、なおかつ樹脂や金属の被覆では得られない充放電容量の増大もが得られることを見出して本発明に至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨は、正極、負極および非水溶媒中に電解質を溶解させた電解液からなる非水系二次電池において、微粉状の炭素質材料を流動状態下に、700～1300℃の温度でCVD処理して表面に炭素質皮膜を形成させた、微粉状炭素質材料を負極材料として用いることを特徴とする非水系二次電池にある。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】まず本発明において用いられる炭素質材料としては、例えば、コールタール、コールタールピッチ等の石炭系重質油、FCC（流動接触分解）残渣油、EHE油（エチレン製造時の副生油）、常圧残渣油、減圧残渣油等の石油系重質油や、さらにはナフタレンやアントラセン等の多環芳香族化合物を加熱処理して得られるタール状物質を、オートクレーブやディレドコーカーでコークス化したものが挙げられる。また、フェノール樹脂や、フラン樹脂、あるいは木材や竹材、さらには石炭等を加熱処理して得られる炭素化物も使用することができる。

【0009】これらのコークス化物や炭素化物は、700～1300℃の最終加熱温度を経ていることが、リチウムイオン二次電池等の非水系二次電池用炭素質材料として望ましい。

【0010】本発明の製造方法では、前記の炭素質材料を粉砕して微粉化することが必要である。粉砕は、700～1300℃の最終加熱温度を経た後に行っても良いが、予め粉砕を行って微粉化した後に、電気炉、ロータリーキルン等で最終加熱を行う方法が、本発明のCVD処理を行う前に、既に比表面積の小さい炭素質材料を得ることができて、本発明の効果を最大限に発現させられるので望ましい。

【0011】粉砕方法、粒度調整のための分級等の操作自体は特に限定されるものでなく常法によって行われ、衝撃式粉砕機、衝突式粉砕機、磨砕式粉砕機等の粉砕機を使用して行なうことができる。また、分級について

も、ふるいを始め、各種風力式分級機が使用できる。

【0012】微粉の粒度、粒度分布は非水系二次電池の性能面、製造面の要請から決定されるものではあるが、通常平均粒度で $5\sim 100\mu\text{m}$ 、最大粒度で $300\mu\text{m}$ 以下の範囲のものが、より多くは平均粒度で $5\sim 30\mu\text{m}$ 、最大粒度で $100\mu\text{m}$ 以下の範囲のものが使用されている。

【0013】本発明では、上記の炭素質材料微粉を流動状態下に、 $700\sim 1300^\circ\text{C}$ の温度でCVD処理をして、表面に炭素質皮膜を形成させる。

【0014】すなわち、炭素質材料微粉を流動状態（該微粉が常に移動、攪拌、混合等された状態）で加熱できる装置、例えばロータリーキルンや、流動床加熱装置に微粉を供給し、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気流通下に加熱しておいて、そこに被覆炭素源となる炭化水素化合物等を供給することで、微粉同士の固着等を生じることなく、炭素質皮膜を形成させることができる。

【0015】装置としては上記流動状態での加熱処理が可能なものであれば特に種類、機種を問うものではなく、ロータリーキルンや、流動床加熱装置に限らない。また、連続式、バッチ式のいずれでも問題はないが、操作性、生産性の点で連続式である方が好ましい。

【0016】CVD処理時の加熱温度は、主に炭素質材料を得るために行うコークス化物、炭素化合物の最終加熱温度によって決定される。この最終加熱温度より高い温度でCVD処理を行うと、さらなる炭素化反応の進行が起こり、炭素質材料微粉の体積収縮や、亀裂の発生が生じて、CVD処理による炭素質皮膜形成の効果を損なうことになり好ましくない。

【0017】炭素質材料の最終加熱温度によるが、CVD処理時の加熱温度は通常 $700\sim 1300^\circ\text{C}$ であり、多くの場合は $900\sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲となる。

【0018】また、CVD処理の時間は加熱温度、使用する被覆炭素源となる炭化水素化合物等の種類と供給量、目標とする炭素質皮膜の形成量等によって異なってくるが、通常3時間以下、多くの場合は15分間～1.5時間の範囲となる。

【0019】被覆炭素源となる炭化水素化合物等の種類としては、炭素数で20程度までの比較的分子量のバラフィン、オレフィン、芳香族化合物が使用され、例えばヘキサンやプロピレン、ベンゼンといったものが挙げられる。また、CVD処理温度が低い場合等は、結合エネルギーが小さい化学結合を持つ化合物、例えばハロゲン原子を含有するジクロロエチレンといったものを使用することもできる。それぞれでCVD反応の進行しやすい温度、CVD反応の結果得られる炭素の収量等は異なってくるので、CVD処理温度に見合った炭化水素化合物を選択することが望ましい。一概には言えないが、高沸点化合物の方が、芳香族よりはバラフィン化合物が、置換基を持つ化合物の方が、より低温でCVD反応が進

行しやすいと考えられるが、多くの場合使用する $900\sim 1200^\circ\text{C}$ のCVD処理温度においては、上記のヘキサン、プロピレン、ベンゼンといったものが好適に使用できる。

【0020】被覆炭素源となる炭化水素化合物は定量ポンプでCVD処理加熱装置に供給して、加熱装置内で気化させても良いし、あるいは炭化水素化合物内に加熱装置に供給する不活性ガスを通気させて、蒸気圧分の炭化水素化合物を同伴供給する方法を採っても良い。後者の場合は炭化水素化合物の温度をコントロールすることで蒸気圧を変え、供給量を調節することになる。

【0021】炭化水素化合物の供給量は、炭化水素化合物の種類、CVD処理される炭素質材料微粉量、CVD処理加熱装置の形状等によって異なってくるが、通常炭素質材料微粉1kgf当たり $0.2\sim 2\text{kg/H}$ 、多くの場合は $0.2\sim 1\text{kg/H}$ 、より多くの場合は $0.4\sim 0.8\text{kg/H}$ の範囲である。

【0022】供給量が不足した場合はCVD処理に要する時間が長大になり、過剰な場合は被覆炭素とならずに煤となる量が増えたり、反応副成物のタール状物質が増えて、炭素質材料微粉中に混入することになり好ましくない。

【0023】以上の様にしてCVD処理された炭素質材料微粉は、炭素質皮膜の形成量として、通常 $0.5\sim 30$ 重量%（CVD処理された炭素質材料微粉基準）の範囲となっている。炭素質材料微粉を流動状態でCVD処理しているため微粉同士の固着は起こり難いが、皮膜形成量が30重量%に近い場合は軽度の固着を生じることもある。ただし、軽く押し潰す、あるいは師を通すといった操作程度で容易に解砕できるものであり大きな問題はない。一方、30重量%以上の過剰な皮膜形成量は、充放電容量やロス等の点では著しい悪影響はないものの、微粉同士の強固な固着が起こり、再粉砕が必要となるといった問題が生じて生産原単位上も、工程上も好ましくない。

【0024】また、こうして得られたCVD処理後の炭素質材料微粉は、処理前の微粉に比べて大幅に低減された比表面積となっており、通常 $0.1\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ 、多くの場合 $0.3\sim 3\text{m}^2/\text{g}$ の範囲となっている。

【0025】なお、比表面積は窒素ガスのBET吸着法によって測定することができ、その様な装置としては、例えば、QUANTACHROM社製のAUTOSORB-1が挙げられる。

【0026】得られた表面に炭素質皮膜を形成させた炭素質材料微粉は、リチウムイオン二次電池等非水系二次電池の負極材として用いられる。

【0027】負極材として用いる場合は、前記炭素質材料微粉を、バインダー、溶媒（分散媒）、等と混合してペースト化し、これを銅、ニッケル等の金属箔上に塗布した後、乾燥、加圧プレス等を行う。

【0028】バインダーとしては、例えば、ポリフッ化

ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、EPDM（エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体）や、SBRやNBR等の合成ゴム等が用いられる。また、溶媒（分散媒）としては、通常はバインダーを溶解する有機溶剤が使用され、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸メチル等が用いられる。合成ゴム等をバインダーとする場合は、分散剤、増粘剤等を加えた水を分散媒とすることもある。

【0029】正極材及び非水溶媒中に電解質を溶解させてなる電解液については、従来非水系二次電池に用いられているもので良く特に限定されない。

【0030】具体的には、正極材としては、 LiCoO_2 、 MnO_2 、 TiS_2 、 FeS_2 、 Nb_3S_4 、 Mn_3S_4 、 CoS_2 、 V_2O_5 、 P_2O_5 、 CrO_3 、 V_3O_8 、 TeO_2 、 GeO_2 等が、電解質としては LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_3 等が、電解質を溶解する非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジオキソラン等、及びこれらの2種以上の混合溶媒等が用いられる。

【0031】セパレータは、電池の内部抵抗を小さくするために多孔体が好適であり、ポリエチレンやポリプロピレン等の多孔性フィルムや不織布、あるいはガラスフィルターなどの耐有機溶媒性材料のものが用いられる。

【0032】これらの負極、正極、電解液及びセパレータは、例えばステンレススチール又はこれにニッケルメッキした電池ケースに組み込むのが一般的である。電池構造としては、帯状の正極、負極をセパレータを介して渦巻き状にしたスパイラル構造又はボタン型ケースにベレット状の正極、円盤状の負極をセパレータを介して挿入する方法などが採用される。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下実施例によって限定されるものではない。

【0034】実施例1

ディレドコーカーでコークス化した、揮発分7重量%のコールタール系の生コークスを、ジェットミルで粉砕して得た平均粒度11.8 μm の微粉を、ステンレス製のトレイ中に10mmの厚さで入れ、箱形の電気炉中で、窒素流通雰囲気下、10℃/分で500℃まで昇温して1時間保持を行い、引き続き10℃/分で1000℃まで昇温して1時間保持を行って炭素質材料微粉を得た。

【0035】得られた炭素質材料微粉の粒度は11.3 μm であった。またこの微粉を、350℃、1時間の真

空脱気処理（乾燥）を行った後、QUANTACHROM社（米国）製のAUTOSORB-1を使用して、液体窒素温度での窒素ガス吸着を行い、吸着等温線、BETプロットを求めた。この結果得られたこの微粉の比表面積は1.6 m^2/g の値であった。

【0036】この炭素質材料微粉を、径70mm、長さ100mmの加熱部分を持つ、ラボパッチ式ロータリーキルンに25gf仕込み、1rpmの回転を与えながら、アルゴンガス0.5L/minの通気下に1000℃まで昇温した。

【0037】1000℃到達後、アルゴンガスを、25℃に保った、ベンゼンを満たした洗気瓶を通過する経路に切り替えて（アルゴンガスの流量は変わらず）、ベンゼン蒸気をアルゴンガスに同伴させてキルン内に通気しながら、さらに1時間の加熱を続けた。1時間加熱後、再びアルゴンガス通気のみで切り替えて冷却を行い、CVD処理された炭素質材料微粉を得た。

【0038】1時間の加熱処理の間に消費されたベンゼンの量は10.7gfであり、炭素質材料微粉1kgfにつき0.43kgf/Hの消費量となった。また、CVD処理による炭素質皮膜の形成量は、処理品の重量増加から14重量%と見積もられた。処理後の炭素質材料微粉の平均粒度は12.0 μm であり、比表面積は0.7 m^2/g であった。

【0039】また、得られた炭素質材料微粉は、図1に示す構成のセルを使用して、その充放電容量を測定した。

【0040】負極材料は、10%のPVDF（ポリフッ化ビニリデン）をバインダーとして使用し、20mmφのステンレス金網上に圧着して負極1とした。対極としてはLi金属箔を使用し、同じく20mmφのステンレス金網上に圧着して正極3とした。

【0041】電解液にはプロピレンカーボネート（PC）に、電解質として LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解したものをを用いた（符号2はセパレータと電解液を示す）。なお、この電池の容量に関しては、正極に対して負極を十分に小さくしている。

【0042】尚、その他の符号は、4がステンレス製の電池筐体、5が絶縁体（ポリテトラフルオロエチレン製）、6が充放電端子、7がシールパッキンである。

【0043】この電池を充電電流0.05mA/cm²で、電圧（対Li極）が0.00Vになるまで充電し、次いで、放電電流0.05mA/cm²で1.5Vまでの放電を行って、充放電容量を測定した結果、初充電容量は395mAh/g、放電容量は335mAh/gであり（効率84.8%）、ロス60mAh/gであった。

【0044】比較例1

実施例1で使用したCVD処理を行う前の炭素質材料微粉を、実施例1の場合と同様にして充放電容量を測定した結果、初充電容量は405mAh/g、放電容量は320m

Ah/gであり、(効率79.0%)、ロスは85mAh/gであった。

【0045】実施例2

ディレードコーカーでコークス化した、揮発分7重量%のコールタール系の生コークスを、キルンで1050℃加熱処理して仮焼コークスを得た。次いで、この仮焼コークスをジェットミルで粉砕して、平均粒度15.2μm、比表面積5.6m²/gの炭素質材料微粉を得た。

【0046】この炭素質材料微粉を、実施例1の場合と同様にして、ベンゼンによるCVD処理を1000℃で1時間行った。

【0047】1時間のCVD処理の間に消費されたベンゼンの量は11.4gfであり、炭素質材料微粉1kgfにつき0.46kgf/Hrの消費量となった。また、CVD処理による炭素質皮膜の形成量は、処理品の重量増加から12重量%と見積もられた。

【0048】処理後の炭素質材料微粉の平均粒度は15.6μmであり、比表面積は2.9m²/gであった。

【0049】この炭素質材料微粉を、実施例1の場合と同様にして充放電容量を測定した結果、初充電容量は3

50mAh/g、放電容量は280mAh/gであり(効率80.0%)、ロスは70mAh/gであった。

【0050】比較例2

実施例2で使用したCVD処理を行う前の炭素質材料微粉を、実施例1の場合と同様にして充放電容量を測定した結果、初充電容量は360mAh/g、放電容量は275mAh/gであり(効率76.3%)、ロスは85mAh/gであった。

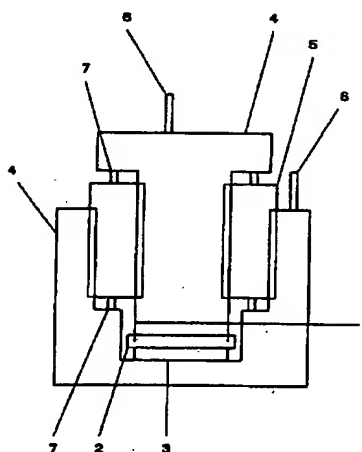
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水系二次電池の一例である、ボタン型非水電解液二次電池の断面説明図である。

【符号の説明】

- 1 負極
- 2 セパレータおよび電解液
- 3 正極
- 4 電池筐体
- 5 絶縁体
- 6 充放電端子
- 7 シールパッキング

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G046 CA05 CA07 CB03 CB09 CC06
4K030 AA09 BA27 CA01 CA18 DA02
FA10 JA06 JA10 JA20 LA11
5H029 AJ03 AK03 AL06 AM03 AM04
AM05 AM07 CJ02 CJ24 DJ16
HJ01 HJ07 HJ14
5H050 AA08 BA17 CA02 CA08 CB07
FA17 FA18 GA02 GA24 HA01
HA05 HA07 HA14